

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

Кафедра физической химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИКУМУ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть II

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Для студентов химического факультета

Казань

2006

Утверждены на заседании кафедры физической химии

9 ноября 2005 г. Протокол № 4

Составители:

Л.З.Манапова, В.Б.Новиков

Научный редактор

Б.Н.Соломонов

Методические разработки к практикуму по физической химии. Часть II.
Химическая кинетика. Для студентов химического факультета. - Казань:
КГУ, 2006. 35 с.

© Казанский государственный
университет, 2006 г.

© Манапова Л.З., Новиков В.Б.,
2006 г.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

1.1 Скорость химической реакции

Химическая кинетика (от греч. Kinetikos - относящийся к движению) - раздел физической химии, изучающий химическую реакцию, как процесс, протекающий во времени, механизм этого процесса, его зависимость от условий осуществления.

Одним из важнейших понятий химической кинетики является **скорость реакции**. Она определяется изменением количества какого-либо из реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема. В частном случае, например, когда реакция происходит в растворе, объем реакционной смеси не меняется. Тогда изменение количества вещества в единице объема есть изменение концентрации. Соответственно, скорость реакции в растворе определяется изменением концентрации вещества в единицу времени.

Исходные вещества вступают в реакцию (а продукты образуются) в определенных соотношениях, которые определяются стехиометрическими коэффициентами. Поэтому изменение концентрации для разных реагентов (или продуктов) за один и тот же интервал времени в одной и той же реакции может быть различным. В связи с этим различают понятия «скорость химической реакции» и «скорость изменения концентрации».

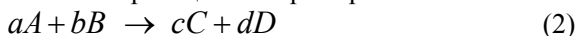
Скорость изменения концентрации (r) есть производная по времени (t) концентрации (C) какого-либо из реагирующих веществ (или продуктов реакции):

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

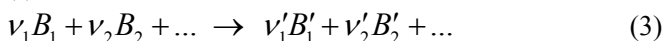
Очевидно, что скорость изменения концентрации может быть различна по величине для разных веществ, участвующих в реакции. К тому же она противоположна по знаку для реагентов и продуктов реакции.

Скорость химической реакции (w) по определению есть величина положительная. Она не должна зависеть от того, по какому из реагирующих веществ (или продуктов) ее определяют.

Запишем уравнение химической реакции. Например:



Или в общем виде:



Формально рассматривая уравнение (3) как математическое, перенесем все слагаемые из левой части в правую. Получим:

$$0 \rightarrow \nu'_1 B'_1 + \nu'_2 B'_2 + \dots - \nu_1 B_1 - \nu_2 B_2 - \dots \quad (4)$$

Или в более общем виде:

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i B_i \quad (5)$$

В уравнении (5) коэффициент ν_i считается алгебраически положительным ($\nu_i > 0$), если компонент B_i относится к продуктам, и алгебраически отрицательным ($\nu_i < 0$), если компонент B_i относится к исходным веществам. Теперь **скорость химической реакции** (w) можно определить следующим уравнением:

$$w = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (6)$$

где C_i - концентрация вещества B_i .

Значение, определяемое по уравнению (6), всегда положительно и не зависит по величине от выбора B_i . В частном случае для реакции (2) уравнение (6) может быть записано следующим образом:

$$w = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} \quad (7)$$

В общем случае скорость химической реакции не постоянна, а зависит от времени. Поэтому величину, определяемую по уравнениям (6) и (7), часто называют **истинной скоростью реакции** или **мгновенной скоростью реакции**. Практически скорость реакции можно определить, поделив разность концентраций в моменты времени t_2 и t_1 на интервал времени $\Delta t = t_2 - t_1$. Определенная таким образом скорость называется **средней скоростью** (\bar{w}). Она равна мгновенной скорости только при Δt стремящемся к нулю (или если мгновенная скорость не зависит от времени).

$$\bar{w} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{(C_i)_2 - (C_i)_1}{t_2 - t_1} \quad (8)$$

Кинетическая кривая – это зависимость концентрации какого-либо из реагентов (или продуктов реакции) от времени. Именно эта зависимость обычно используется при экспериментальном определении скорости реакции. На рис.1 приведены примеры кинетических кривых для реагентов и продуктов. Из кинетической кривой можно определить не только среднюю скорость, но и мгновенную. Мгновенная скорость в точке t_2 , определяемая графическим способом по рис.1, равна отношению катетов

треугольника, образуемого касательной, проведенной к кинетической кривой в этой точке, и отрезками координатных осей от их пересечения до пересечений с касательной.

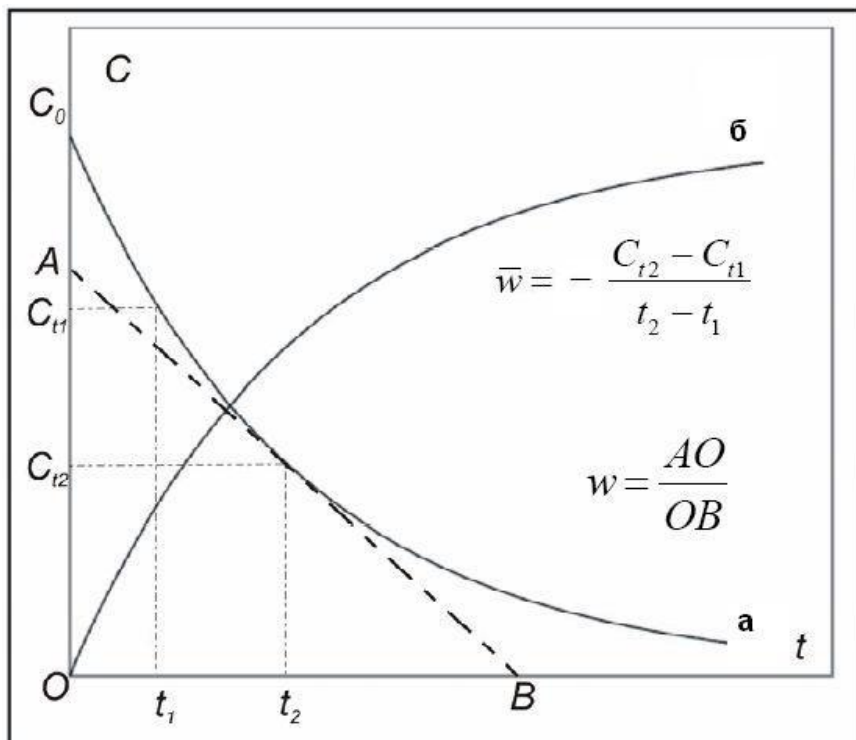


Рис. 1. Кинетические кривые: а – изменение концентрации одного из реагирующих веществ; б – изменение концентрации одного из продуктов реакции. Прямая АВ – касательная к кинетической кривой (а) в точке t_2 .

1.2 Зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ

Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Это положение иногда называют «**основным постулатом химической кинетики**», иногда - «**законом действующих масс**». Математически для реакции (2), оно может быть выражено уравнением (9):

$$w = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (9)$$

Показатели степени при концентрациях в кинетическом уравнении (9) α и β называются порядками реакции по веществу А и В, соответственно (или частными порядками). Сумма частных порядков ($\alpha + \beta$) называется полным или суммарным порядком реакции.

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (9) по предложению Я.Вант-Гоффа называют константой скорости реакции. Численно она равна скорости реакции при единичных концентрациях каждого из реагирующих веществ, поэтому С.Аррениус предложил для k альтернативное название – «удельная скорость реакции». Величина k зависит от всех факторов, которые влияют на скорость реакции (например: температуры, природы растворителя, посторонних веществ и т.д.), за исключением концентрации реагирующих веществ. Численное значение константы зависит также от выбора единиц измерения времени и концентрации. Размерность k определяется тем кинетическим уравнением, по которому производится ее расчет, т.е. зависит от порядка реакции.

Любая химическая реакция представляет собой совокупность **элементарных актов** химического превращения. Каждый такой акт есть превращение одной или нескольких находящихся в контакте или взаимодействии частиц реагентов (молекул, ионов, свободных радикалов) в частицы продуктов. **Простые реакции** состоят из однотипных элементарных актов. В зависимости от числа частиц, принимающих участие в реакции, они делятся на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции (т.е. **молекулярность** реакции равна единице, двум и трем, соответственно). Реакции, при протекании которых осуществляются разнотипные элементарные акты, называются **сложными реакциями**. К ним относятся **обратимые, параллельные, последовательные** и др. многостадийные реакции, **цепные** реакции, **сопряженные** реакции и др.

Уравнение (9) может быть достаточно строго обосновано лишь для некоторых частных случаев. Например, на основе теории активных соударений – для простых реакций. Только в этом случае частные порядки α и β равны стехиометрическим коэффициентам, а суммарный порядок реакции ($\alpha + \beta$) равен молекулярности реакции. Для многих сложных реакций (например, для последовательных) также может быть получена зависимость, выражаемая уравнением (9), однако при этом параметры α и β могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами и иметь, в том числе, и дробные значения. В некоторых случаях (например, для

цепных реакций) зависимость скорости от концентрации реагентов может быть описана уравнением (9) лишь приблизительно в ограниченном диапазоне концентраций.

Чаще всего α или β в уравнении (9) бывают равны 0, 1, 2 или 3 и тогда говорят о нулевом, первом, втором или третьем порядке по данному веществу.

Для **реакций нулевого порядка** скорость не зависит от концентрации реагирующего вещества. Обычно это бывает, если концентрация реагента не меняется в ходе реакции, например в гетерогенных реакциях, когда реакция происходит на поверхности. Аналогичная картина будет наблюдаться, когда данный компонент взят в большом избытке. В этом случае его концентрация приблизительно постоянна в ходе реакции. Примером может служить любая реакция, где одним из реагентов является растворитель, а концентрация других реагентов невелика. Часто при изучении кинетики реакций искусственно добиваются того, чтобы порядок по одному из компонентов получился равным нулю. Для этого кинетическую кривую получают при большом избытке (например, стократном) выбранного реагента. Например, если в реакции (2) реагент В взят в большом избытке, то:

$$C_B^\beta \approx const \Rightarrow w = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \approx k_{эфф} \cdot C_A^\alpha, \quad (10)$$

где $k_{эфф} = k \cdot C_B^\beta$. Нулевой порядок по веществу В в данном случае можно назвать «кажущимся», поскольку, если проводить кинетический эксперимент в других условиях, значение порядка получится равным β .

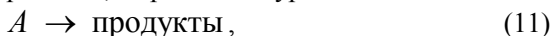
Похожую ситуацию можно получить и при анализе влияния на скорость катализатора (в данном случае имеется в виду гомогенный катализ). Известно, что добавление катализатора увеличивает скорость реакции, однако из одного кинетического эксперимента (точнее из одной кинетической кривой) порядок по катализатору всегда будет равен нулю, поскольку катализатор в реакции не расходуется и концентрация его остается постоянной. Истинный порядок по катализатору может быть получен только при сопоставлении нескольких кинетических кривых, полученных для разных концентраций катализатора.

В связи с тем, что значение частного порядка реакции зависит от того, как он определяется, в химической кинетике используются понятия «временной порядок» и «концентрационный». При определении **временного порядка** значения концентрации берутся из одной кинетической кривой в различные моменты времени. Для определения **концентрационного порядка** (иногда называемого «истинным» порядком) проводят несколько кинетических экспериментов с разными начальными

концентрациями (т.е. получают несколько кинетических кривых). При этом анализируется зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации реагента. Временной порядок по реагенту может быть больше концентрационного (например, если продукты ингибируют реакцию, или реакция обратима) или меньше его (в автокаталитических реакциях).

1.3 Расчет константы скорости для необратимых реакций

В реакции первого порядка скорость прямо пропорциональна концентрации реагента. Для реакции, выражаемой уравнением:



кинетическое уравнение первого порядка в дифференциальной форме может быть получено из соотношения (9):

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C, \quad (12)$$

где C - концентрация вещества A в момент времени t . Разделяем

переменные в этом уравнении: $-\frac{dC}{C} = k \cdot dt$. После интегрирования

получаем: $-\ln C = k \cdot t + \text{const}$. Здесь const - постоянная интегрирования, ее значение находим, исходя из того, что в момент времени $t = 0$ концентрация вещества A известна и равна C_0 :

$$-\ln C_0 = k \cdot 0 + \text{const} \Rightarrow \text{const} = -\ln C_0$$

В результате получаем:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (13)$$

Это уравнение представляет собой кинетическое уравнение реакции первого порядка в интегральной форме. В отличие от уравнения в дифференциальной форме (12), последнее удобно для определения константы скорости:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} \quad (14)$$

Произведя аналогичные процедуры для реакции второго порядка:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2, \quad (15)$$

получим уравнение для константы скорости **реакции второго порядка**:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (16)$$

И соответственно, для **реакции третьего порядка**:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^3 \quad (17)$$

$$k = \frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (18)$$

Как видно из уравнений (14), (16) и (18), размерность константы скорости различна для реакций различных порядков.

При вычислении констант скорости (**аналитический способ**), экспериментально измеренные значения концентрации (C) в различные моменты времени (t) подставляют непосредственно в уравнение (14), (16) или (18), если заранее известен порядок реакции. Для применения этих уравнений, естественно, должна быть известна начальная концентрация (C_0). Обычно рассчитывается ряд значений константы для различных моментов времени, а затем из них – среднеарифметическое значение. Если значения константы систематично различаются для разных моментов времени, это может свидетельствовать о том, что порядок реакции выбран неверно (аналитический вариант метода проб и ошибок для определения порядка реакции). Если по каким либо причинам величина C_0 не может быть измерена, для нахождения константы скорости может быть применен графический способ. Для этого строят график (рис. 2), по оси абсцисс которого откладывается время, а по оси ординат – некоторая функция концентрации [$F(C)$]. Последняя выбирается такой, чтобы для каждого порядка реакции с учетом уравнений (14), (16) или (18) была получена линейная зависимость вида: $F(C) = F(C_0) - k \cdot t$.

Для реакций нулевого порядка $F(C) = C$; для реакций первого порядка $F(C) = \ln C$; для реакций второго порядка $F(C) = -\frac{1}{C}$ и для реакций третьего порядка $F(C) = -\frac{1}{2C^2}$. Для всех этих случаев значение константы скорости будет равно производной с обратным знаком

указанных функций по времени $[k = -\frac{dF(C)}{dt}]$, то есть тангенсу угла φ на рис.2. Если экстраполировать полученную на рис.2 зависимость на момент времени $t = 0$, то из графика можно получить неизвестное значение C_0 .

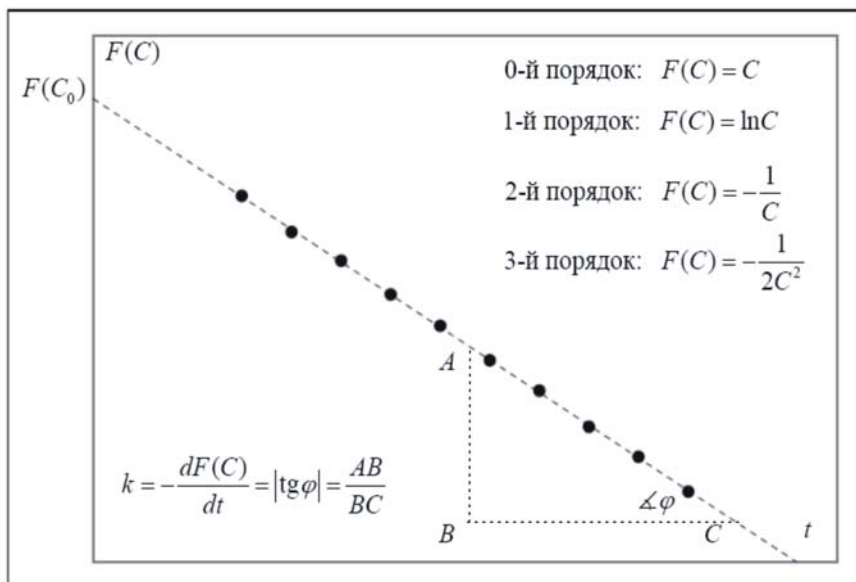


Рис. 2. Графический способ определения константы скорости и начальной концентрации.

1.4 Время полупревращения

Наряду с константой скорости для характеристики химической реакции иногда пользуются величиной **времени полупревращения** $t_{1/2}$, равной промежутку времени, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества. Если исходная концентрация вещества равна C_0 , то связь времени полупревращения с константой скорости для реакций первого, второго и третьего порядков можно получить, подставив $\frac{C_0}{2}$ вместо C и $t_{1/2}$ вместо t в уравнения (14), (16) и (18), соответственно.

Получим:

$$\text{для реакции первого порядка} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (19)$$

$$\text{для реакции второго порядка} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0} \quad (20)$$

$$\text{для реакции третьего порядка} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot C_0^2} \quad (21)$$

Можно показать, что в общем случае для реакции n -го порядка время полупревращения будет равно:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{k \cdot (n-1) \cdot C_0^{(n-1)}} \quad (22)$$

Уравнение (22) не применяется для реакций 1-го порядка, для них используют уравнение (19).

Как видно, для реакций различных порядков время полупревращения по-разному зависит от концентрации и лишь для реакций первого порядка оно является константой, не зависящей от концентрации.

1.5 Методы определения порядка реакции

Исходные данные для определения порядка реакции обычно берутся из экспериментально определенных кинетических кривых. При этом во всех методах может быть определен либо временной порядок (одна кинетическая кривая), либо концентрационный (несколько кинетических кривых, а концентрации и скорости берутся только для нулевого момента времени).

Если в реакции участвует несколько исходных веществ, то, как правило, невозможно определить одновременно все частные порядки. Их значения определяются последовательно для каждого реагента. Для этого используется процедура, известная как «метод изолирования Оствальда». Суть ее состоит в том, что концентрации всех реагентов кроме одного берутся в большом избытке. Тогда в ходе кинетического эксперимента концентрации этих веществ могут считаться примерно постоянными и эффективный (или концентрационный) порядок по этим веществам будет равен нулю. В этом случае кинетическое уравнение упрощается. Например, из уравнения (9) будет получено уравнение (10). Для определения величины α в уравнении (10) может быть применен один из трех следующих наиболее типичных методов.

1.5.1. Метод подстановки (метод проб и ошибок). Этот метод уже был описан ранее, он заключается в подстановке экспериментальных данных в уравнения (14), (16) и (18) для расчета константы скорости. Если порядок выбран правильно, то значения константы для различных моментов времени (или различных начальных концентраций при определении концентрационного порядка) должны быть приблизительно постоянны. В графической разновидности этого метода строятся графики в координатах $F(C) - t$ (см. рис. 2). Линейная зависимость на графике указывает на правильно выбранный порядок. Недостаток метода – трудоемкость, субъективность полученного вывода и неприменимость метода в случае дробного порядка.

1.5.2. Метод определения порядка по времени полупревращения (метод Раковского). Если прологарифмировать уравнение (22), то получим:

$$\lg t_{1/2} = \lg \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{k \cdot (n-1)} - (n-1) \cdot \lg C_0 \quad (23)$$

Это уравнение представляет линейную зависимость в координатах $y = \lg t_{1/2}$; $x = \lg C_0$. Угловой коэффициент этой зависимости равен $(n-1)$, где n - искомый порядок реакции. Ограничения метода: 1) метод применим только при достаточно полном протекании реакции (то есть когда начальная концентрация реагента изменяется не менее чем в два раза); 2) уравнения (22) и (23), а значит и этот метод, неприменимы при $n=1$. Если n имеет дробное значение и численно близко к единице, метод может давать слишком большую погрешность.

1.5.3. Дифференциальный метод Вант-Гоффа. Если прологарифмировать уравнение $w = k \cdot C^n$, получим:

$$\lg w = \lg k + n \cdot \lg C \quad (24)$$

Построив график в координатах $\lg w - \lg C$, мы должны получить линейную зависимость, угловой коэффициент которой и равен порядку реакции. В отличие от двух предыдущих методов (относящихся к группе интегральных) в методе Вант-Гоффа для построения графика необходимы значения скорости при различных концентрациях. Скорость – это производная концентрации по времени. Эта величина может быть получена из кинетической кривой, как угловой коэффициент касательной в выбранной точке. Дифференциальный метод Вант-Гоффа привлекателен своей простотой и теоретически позволяет найти любое значение n . Однако необходимые пары данных «скорость – концентрация»

экспериментально значительно труднее получить, чем пары значений «концентрация – время».

1.6 Методы определения концентрации

Основой для определения порядков реакций, констант скорости и других кинетических параметров служит кинетическая кривая, то есть экспериментально полученная зависимость от времени концентрации какого-либо из реагентов или продуктов реакции. Методы определения концентраций реагирующих веществ в ходе реакции, применяемые в кинетике, можно разделить на две группы: химические и физико-химические. Последние основаны не на непосредственном определении количеств веществ, а на измерении меняющегося со временем физического свойства системы, связанного с концентрацией известным соотношением. Примером таких физических свойств могут быть коэффициент пропускания, коэффициент поглощения, электропроводность, угол поворота плоскости поляризации света и др.

При использовании физико-химических методов нет необходимости в отборе проб, а анализ можно проводить непрерывно в ходе реакции. Значения концентрации рассчитываются на основе известных соотношений, связывающих то или иное физико-химическое свойство с концентрацией вещества.

Особый случай составляют реакции первого порядка. Из уравнения (14) можно видеть, что в данном случае для определения необходимы не сами концентрации, а их отношение. Если некоторое физико-химическое свойство (например, оптическая плотность раствора, электропроводность, угол вращения плоскости поляризации и т.п.) пропорционально концентрации какого-либо из участвующих в реакции веществ, то в уравнение (14) можно вместо отношения концентраций подставлять отношение значений подходящего физико-химического свойства в соответствующие моменты времени.

При химических методах анализа измеряется изменение количества вещества в ходе реакции. При этом из реакционного сосуда периодически отбирают пробы. Реакцию быстро останавливают, например, путем резкого охлаждения, разбавления или перевода одного из реагентов в нереакционноспособное состояние.

Химические методы анализа просты, доступны, имеют достаточно высокую точность, но трудоемки.

1.7 Зависимость скорости реакции от температуры

Для характеристики зависимости скорости реакций от температуры (T) иногда используется эмпирический параметр – температурный коэффициент реакции (γ), показывающий, во сколько раз меняется скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (25)$$

Для большинства реакций значение температурного коэффициента лежит в интервале от двух до четырех. Однако известны реакции со сложным механизмом, для которых величина температурного коэффициента меньше единицы. Для количественной оценки влияния температуры на скорость реакции величина γ применяется достаточно редко, поскольку даже для одной реакции в широком температурном интервале она не остается постоянной.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \text{ или } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (26)$$

где k - константа скорости реакции, A - эмпирическая постоянная, называемая предэкспоненциальным множителем и численно равная константе скорости при $T \rightarrow \infty$, E_a - эмпирическая постоянная, имеющая размерность энергии (энергия активации), T - термодинамическая температура, R - универсальная газовая постоянная.

Предэкспоненциальный множитель и энергию активации можно вычислить аналитическим путем, если известны значения константы скорости при двух температурах. В этом случае из уравнения (26) получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (27)$$

откуда

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (28)$$

и с учетом формулы (26)

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT} \quad (29)$$

Меньшую ошибку в значении E_a получают при построении графической зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ для ряда значений константы скорости, измеренных при различных температурах. В соответствии с уравнением (26) эта зависимость должна иметь линейный характер. Угловой коэффициент зависимости равен $-\frac{E_a}{R}$, а свободный член $= \ln A$.

В общем случае для сложных химических реакций параметры уравнения Аррениуса (A и E_a) имеют формальный эмпирический характер. В отдельных случаях (например, для последовательных реакций с лимитирующей стадией) они могут быть отнесены к лимитирующей стадии реакции.

Для простых (элементарных) химических реакций физический смысл этих параметров становится понятным, например, из **теории активных соударений** (ТАС) или из **теории активированного комплекса** (ТАК).

Согласно теории активных соударений, константа скорости может быть представлена уравнением:

$$k = P \cdot Z_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (30)$$

где Z_0 - общее число двойных соударений в 1 см^3 в 1 секунду, P - стерический или вероятностный фактор, который учитывает геометрические конфигурации молекул в пространстве, E - минимальная энергия (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы столкновение между ними привело к взаимодействию. Частицы, энергия которых больше или равна E , называются активными.

Согласно теории переходного состояния, константа скорости химической реакции, протекающей в растворах, описывается выражением:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (31)$$

где k_B - постоянная Больцмана; h - постоянная Планка; ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger - соответственно энтропия и энтальпия активации (т.е. изменение термодинамических функций при образовании одного моля активированного комплекса).

С формальной точки зрения уравнение Аррениуса (26) позволяет дать удовлетворительное описание большого круга реакций в достаточно широком температурном интервале. Однако в 60-х гг. XX в., благодаря развитию новых кинетических методов исследования (флеш-фотолиз, импульсный радиолиз, струйные методики, реакции в ударных трубах),

появились реальные возможности для существенного увеличения температурных интервалов измерений до сотен градусов.

Практическое использование этих методов в широком температурном диапазоне показало, что зависимость $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ перестает быть линейной, т.е. параметры A и E_a зависят от температуры.

На феноменологическом уровне отклонения от классического уравнения Аррениуса наблюдаются для нескольких классов реакций по ряду причин, к которым относятся: изменение механизма реакции; квантовые эффекты (туннелирование, влияние внутренних степеней свободы); эффекты, обусловленные неравновесностью реакционной системы.

В связи с вышеизложенным, в современных кинетических исследованиях вместо уравнения (26) иногда используются модифицированные формы уравнения Аррениуса.

1.8 Влияние катализатора на скорость химической реакции

Катализатором называют вещество, которое не расходуется в реакции, но меняет ее скорость. Изменение скорости реакции под воздействием катализатора называется явлением катализа. Если катализатор составляет одну фазу с реагирующим веществом, говорят о гомогенном катализе. В случае гетерогенного катализа реакция протекает на границе фаз между катализатором и реагирующими веществами. С термодинамической точки зрения функция катализатора заключается в снижении энергии активации процесса. Поэтому катализатор в равной мере увеличивает скорость прямой и обратной реакции, а на положение равновесия (величину константы равновесия) не влияет.

Иногда используют термины «положительный катализ» (скорость реакции увеличивается) и «отрицательный катализ» (скорость уменьшается). Однако вследствие существенного различия механизмов этих двух явлений в настоящее время ИЮПАК рекомендует вместо последнего термина использовать термин «ингибирование». Ряд веществ может усиливать каталитическую активность (явление синергизма) либо, наоборот, уменьшает ее (каталитические яды). Ничтожно малые добавки катализатора могут вызвать значительные изменения скорости, причем действие катализатора примерно пропорционально его концентрации. Использование катализатора в ряде случаев позволяет повысить селективность суммарного процесса (специфичность катализа), особенно в

ферментативных процессах, где каждый фермент катализирует строго одну реакцию, протекающую при комнатной температуре с высокой скоростью.

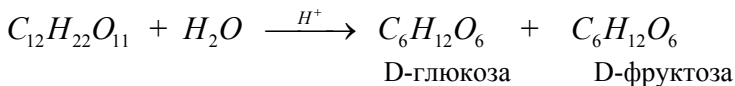
Различают следующие виды гомогенного катализа: 1) окислительно-восстановительный катализ. Здесь катализаторами являются ионы, способные к различной степени окисления, 2) катализ термического разложения. Этот процесс часто называют «каталазным», т.к. он является модельным для определения активности некоторых ферментов, в частности каталазы, 3) катализ комплексами переходных металлов, и 4) кислотно-основной катализ, который сводится к передаче протона или от молекулы катализатора (кислоты) к реагенту, или от реагента к молекуле катализатора (основанию). Кислотно-основной катализ делят на «специфический» и «общий». Наиболее важным является специфический катализ, который осуществляется ионами водорода и гидроксидов. Он используется при гидролизе эфиров, инверсии сахаров, этерификации. Общий катализ осуществляется кислотами и основаниями.

С точки зрения кинетики гомогенного катализа, катализатор является одновременно и реагентом и продуктом реакции. Если в стехиометрическое уравнение реакции катализатор «не входит», то в кинетическое уравнение реакции концентрация катализатора может «входить». Так же как и по любому другому реагенту, правомерно определение порядка реакции по катализатору (естественно, концентрационного, поскольку временной порядок по катализатору должен быть равен нулю по определению катализатора).

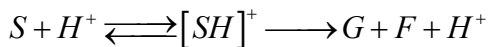
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Изучение скорости инверсии тростникового сахара

Сахароза (S) гидролизуетсся с образованием D-глюкозы (G) и D-фруктозы (F)



Без катализаторов реакция практически не идет, но ускоряется при добавлении кислот (специфический катализ). Предложен следующий механизм катализа:



Равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро, а распад комплекса $[SH]^+$ на продукты является скоростью определяющим. Реакцию

проводят в водных растворах с начальной концентрацией сахарозы $\approx 10\%$ (масс). Но из-за большой разницы молекулярных масс воды (18) и сахарозы (344) молярная концентрация сахарозы невелика. Изменение концентрации воды в ходе опыта незначительно, им можно пренебречь. Реакция имеет первый порядок, как по сахарозе, так и по воде. Скорость реакции в этом случае может быть записана: $w = k' \cdot C_S$, где $k' = k \cdot C_{H_2O}$. Тогда константа скорости псевдопервого порядка k' может быть вычислена по уравнению (14).

В условиях специфического катализа k' будет зависеть от концентрации протонов:

$$k' = k'_{H^+} \cdot [H^+] \quad (32)$$

Сахароза и продукты ее гидролиза обладают асимметрическими атомами углерода и являются оптически активными. При прохождении линейно поляризованного света через растворы этих веществ происходит вращение плоскости поляризации.

Для растворов оптическое вращение (угол вращения плоскости поляризации) α прямо пропорционально толщине слоя раствора d и концентрации активного вещества C :

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot C, \quad (33)$$

где $[\alpha]$ - удельное вращение (т.е. вращение при $d = 1\text{дм}$ и $C = 1\text{г/мл}$).

Величина $[\alpha]$ зависит от температуры, длины волны поляризованного света и природы растворителя. При 20°C , длине волны $\lambda = 589.3\text{ нм}$ (желтая линия D натриевого спектра) для водных растворов сахарозы $[\alpha]_D^{20} = 66.5^\circ$; для глюкозы $[\alpha]_D^{20} = 52.7^\circ$, для фруктозы $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$. Т.к. фруктоза вращает сильно влево, то при анализе угол вращения уменьшается вплоть до отрицательных значений. По этой причине реакцию часто называют инверсией - переворачивание, перестановка. Для смеси оптически активных веществ угол вращения равен алгебраической сумме углов вращения для каждого оптически активного вещества.

Если обозначить α_0 - угол вращения в момент начала реакции, α_t - угол вращения в момент времени t , α_∞ - угол вращения в момент окончания реакции, то уравнение (14) может быть записано следующим образом:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (34)$$

Настоящая работа является примером использования физико-химического метода анализа - поляриметрии. Измерение угла вращения плоскости поляризации света проводится с помощью «Измерителя концентрации глюкозы ИПГ-01», внешний вид которого приведен на рис. 3.

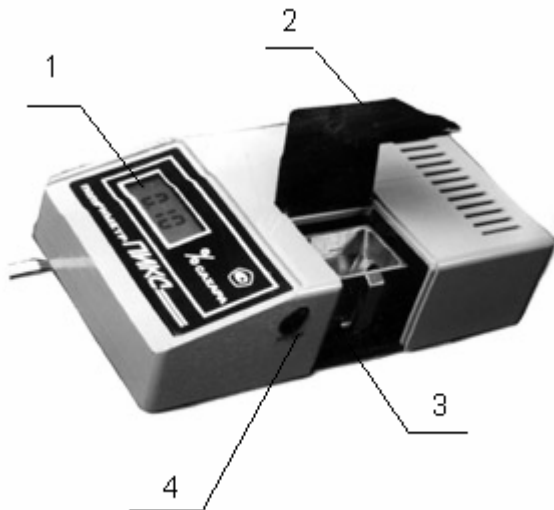


Рис. 3. Измеритель концентрации глюкозы поляриметрический ИПГ-01. 1 – цифровое табло, 2 – крышка, 3 – кювета, 4 – винт «УСТ 0.00».

Примечание. Шкала прибора проградуирована не в градусах угла вращения плоскости поляризации света (α), а в процентном содержании глюкозы (%Г) в водном растворе. Эти две величины пропорциональны друг другу, а коэффициент пропорциональности сокращается при подстановке в уравнение (34). То есть:

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \frac{\% \Gamma_0 - \% \Gamma_\infty}{\% \Gamma_t - \% \Gamma_\infty}$$

Выполнение работы

Приготовить 20% раствор тростникового сахара. Для этого взвесить на технических весах 5 г сахара, поместить его в 25 мл мерную колбу, довести объем дистиллированной водой до метки. Если раствор мутный, то его необходимо отфильтровать.

Растворы сахара и HCl (объем кислоты не менее 20 мл) термостатировать 15-20 минут. Затем с помощью пипетки или мерного цилиндра в колбе на 25 мл смешать 15 мл раствора сахара и 10 мл HCl . Время смешения отмечается как время начала реакции. Смесь тщательно перемешать, залить в поляриметрическую кювету и поместить в поляриметр. Периодичность замеров угла вращения зависит от концентрации кислоты и температуры. Так при концентрации HCl 0.2N и 25°C рекомендуется делать три замера с интервалом в 3 мин, два-три измерения с интервалом 10 мин и т.д. Всего необходимо сделать 12-15 замеров, при этом записать показание шкал прибора и соответствующее ему время по часам. С повышением температуры интервалы замеров уменьшаются.

После всех измерений следует определить угол вращения, соответствующий концу реакции α_{∞} . Для этого в колбе смешать 10 мл раствора сахара и 10 мл раствора HCl и поместить в водяную баню. При 60°C реакция заканчивается за 30 мин. Привести смесь к температуре опыта, заполнить трубку, термостатировать 15-20 мин и произвести измерение α_{∞} .

Вылить из кюветы реакционную смесь, ополоснуть ее дистиллированной водой.

Построить график зависимости $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ от t .

Величину α_0 следует определить графическим путем, экстраполируя прямую зависимость $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ от t на ось ординат. Пусть в момент времени $t = 0$ прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный b . Тогда $b = \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, взятый с обратным знаком, равен константе скорости реакции k' .

Результаты опытов и расчетов оформить в виде таблицы 1, предваряя ее следующими данными.

Температура опыта.....°C
Концентрация сахарозы.....%
Катализатор, начальная концентрация.....моль/литр

Объем раствора катализаторамл
 Концентрация катализатора моль/литр
 Вращение конечное α_{∞}
 Логарифм разности конечного
 и начального вращения $\ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$

Таблица 1. Изменение угла вращения во времени и константа скорости реакции инверсии сахара

№	t , мин	α_t	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$	k' , мин ⁻¹

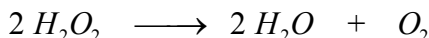
$\bar{k}' =$

k' (найденная графически) =

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 2. Изучение скорости разложения перекиси водорода газометрическим методом

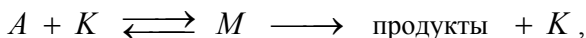
Распад H_2O_2 в водных растворах при обычных температурах идет довольно медленно:



Увеличение скорости происходит под влиянием различных веществ. Гомогенный катализ реализуется, например, в присутствии ионов $Cr_2O_7^{2-}$, I^- , WO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Гетерогенный катализ может осуществляться при добавлении ряда твердых веществ: металлов (Pt , Co , Cu , Ni и др.), оксидов (MnO_2 , Al_2O_3) и др.

Цель работы - изучить кинетику реакции каталитического распада перекиси водорода в присутствии $FeCl_3$ или Pt .

Катализ разложения H_2O_2 хлорным железом происходит по общей схеме:



где A - перекись водорода, K - катализатор.

Равновесие устанавливается быстро, и скоростьопределяющей стадией является распад M .

Порядок по концентрации H_2O_2 - первый (или близкий к первому) и для расчета константы скорости используют уравнение (14).

Начальная и текущая концентрации H_2O_2 пропорциональны объемам кислорода, выделившегося к концу реакции V_∞ и разности между V_∞ и текущим объемом кислорода V_t . В соответствии с этим, уравнение для расчета константы скорости в данном случае примет следующий вид:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

Выполнение работы

Для изучения скорости разложения перекиси водорода применяют установку, показанную на рис. 4, которая позволяет измерять объем выделяющегося кислорода.

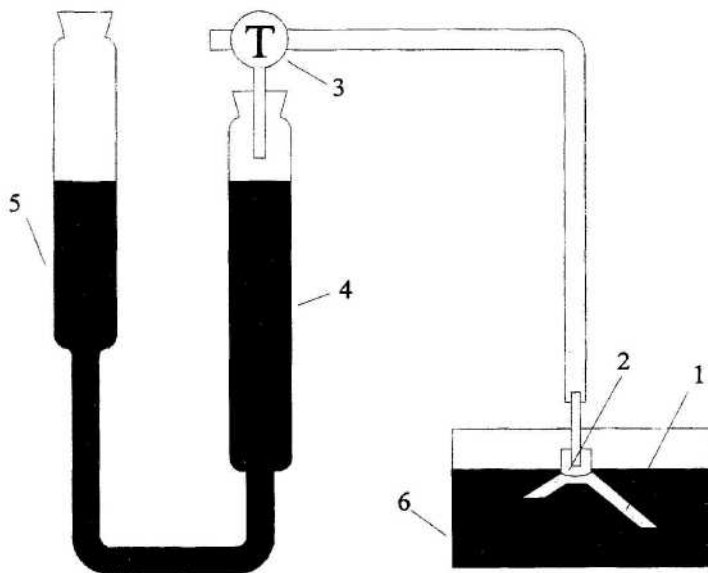


Рис. 4. Схема установки для изучения скорости разложения перекиси водорода:

1 - реакционный сосуд; 2 - пробка, соединяющая реакционный сосуд с мерной бюреткой; 3 - трехходовой кран; 4 - мерная бюретка, 5 - уравнительный сосуд, 6 – термостат.

В одно колено реактора 1 (рис.4) с помощью пипетки поместить 10 мл 3% раствора перекиси водорода, а во второе - 0.5, 1 или 1.5 мл (по

указанию преподавателя) раствора хлорного железа и с помощью пробки 2 соединить реакционный сосуд с мерной бюреткой.

Перед началом эксперимента следует проверить герметичность системы. Для этого с помощью трехходового крана 3 соединить измерительный сосуд 4 одновременно с реакционным сосудом 1 и с атмосферой. Поднять уравнильный сосуд 5, чтобы заполнить бюретку жидкостью до нулевой отметки, после чего соединить бюретку 4 только с реакционным сосудом 1 и опустить сосуд 5 примерно на четверть высоты бюретки. Если обеспечена герметичность, то уровень затворной жидкости в бюретке 4, опустившись на небольшую величину, должен остановиться, не достигнув уровня жидкости в уравнильном сосуде и должен оставаться неизменным в течение 2-3 минут. После этого при поднимании уравнильного сосуда до уровня жидкости в бюретке, последний должен вновь вернуться к нулевой отметке.

После проверки герметичности приступить к выполнению эксперимента. Для этого перекись водорода перелить в колено с катализатором, реакционный сосуд 1 встряхнуть несколько раз для более полного перемешивания. Время смешения принять за время начала реакции. Кислород, выделяющийся в ходе реакции будет вытеснять жидкость из мерной бюретки. Необходимо фиксировать объем выделившегося кислорода в зависимости от времени протекания реакции. Измерения производить через 1, 2, 4, 6, 10, 15, 20 ... минут от начала реакции. При измерениях уровень жидкости в уравнильном сосуде 5 следует поддерживать на уровне жидкости в мерной бюретке 4. Измерения заканчивают, если в течение 10 мин объем кислорода не увеличивается.

Если в ходе реакции возникает риск, что объем мерной бюретки окажется недостаточным, следует произвести последний замер объема и по возможности быстро с помощью крана 3 соединить бюретку 4 с атмосферой. С помощью сосуда 5 установить уровень жидкости в бюретке на нулевой отметке и вновь краном 3 соединить реакционный сосуд 1 только с бюреткой 4. Продолжать измерения, прибавляя объем кислорода, выпущенного в атмосферу (значение последнего измерения перед соединением бюретки с атмосферой).

По окончании процесса выделения пузырьков кислорода приступают к определению V_{∞} . Для этого реакционный сосуд 1 помещают в водяную баню с температурой воды 70-80°C и выдерживают его при этой температуре до тех пор, пока объем выделившегося кислорода не будет оставаться постоянным в течение 5-10 минут. В этот момент можно считать, что реакция полностью завершилась, однако измерение значения

V_{∞} следует производить только после извлечения реакционного сосуда из водяной бани и приведения его к прежней температуре.

Результаты опытов и расчетов оформить в виде таблицы 2, предваряя ее следующими данными.

Температура опыта°C
 Объем перекиси водородамл
 Концентрация перекиси водорода%
 Объем раствора катализаторамл
 Концентрация катализатора%
 Объем кислорода по окончании реакции V_{∞} мл

Таблица 2. Выделение кислорода во времени и определение константы скорости разложения перекиси водорода

№	t , мин	V_t	$V_{\infty} - V_t$	$\ln(V_{\infty} - V_t)$	k , мин ⁻¹

$\bar{k} =$

По полученным данным построить графики:

1) $V_{\infty} - V_t = f(t)$, т. е. кинетическую кривую, причем следует иметь в виду, что в данном случае по оси ординат отложена не концентрация, а пропорциональная ей величина.

Не менее чем для трех произвольно выбранных значений времени на этом графике найти значения производной $w' = \frac{d(V_{\infty} - V_t)}{dt}$, проведя

касательные к выбранным точкам и определив их тангенс наклона, как показано на рис. 1. Полученные таким образом значения производной w' не равны, но пропорциональны значениям скорости w в выбранные моменты времени.

Замечание: касательные на кинетической кривой проводятся не к экспериментально определенным точкам (производная к точке и, соответственно, касательная к точке – бессмысленные понятия) а к сглаженной линии, наилучшим образом проходящей через экспериментальные точки.

2) Для проверки порядка реакции по полученным из предыдущего графика значениям w' построить график $\ln w' = f[\ln(V_{\infty} - V_t)]$. На этом графике должна получиться прямая линия, угловой коэффициент которой в соответствии с уравнением (24) должен быть равен порядку реакции, поскольку коэффициент пропорциональности между w' и w тот же, что

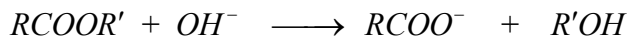
и между $(V_{\infty} - V_t)$ и $C_{H_2O_2}$. Свободный член полученной линейной зависимости равен $\ln k$ только в том случае, если получился порядок равный единице, в ином случае значение свободного члена зависит от порядка реакции и коэффициента пропорциональности между $(V_{\infty} - V_t)$ и $C_{H_2O_2}$.

3) Зависимость $\ln(V_{\infty} - V_t) = f(t)$ и определить константу скорости реакции графическим способом [уравнение (14), рис. 2.].

Сделать вывод о величинах k , полученных тремя способами (аналитическим и на основании двух графиков)

Работа 3. Изучение скорости омыления сложных эфиров щелочью

Реакция омыления сложных эфиров протекает в соответствии с уравнением:



и характеризуется первым порядком по сложному эфиру и первым порядком по щелочи.

Введем следующие обозначения: C_A - начальная концентрация сложного эфира; C_B - начальная концентрация щелочи; C_X - уменьшение концентрации сложного эфира и щелочи к моменту времени t . В этом случае кинетическое уравнение принимает вид:

$$\frac{dC_X}{dt} = k \cdot (C_A - C_X) \cdot (C_B - C_X)$$

После интегрирования этого уравнения константу скорости реакции можно выразить следующим образом:

$$k = \frac{1}{t \cdot (C_B - C_A)} \cdot \ln \frac{C_A \cdot (C_B - C_X)}{C_B \cdot (C_A - C_X)} \quad (35)$$

Уравнение (35) неприменимо, если начальные концентрации щелочи и сложного эфира равны. В этом случае (если $C_A = C_B$) для расчета константы скорости следует применять уравнение:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_X}{C_A \cdot (C_A - C_X)} \quad (36)$$

В настоящей работе реакция омыления проводится при избытке щелочи и расчет константы производится на основе уравнения (35). Контроль за протеканием реакции осуществляется измерением концентрации щелочи в различные моменты времени с помощью периодического отбора проб. Концентрация щелочи в пробе измеряется методом обратного титрования. При этом отобранная проба в определенный момент времени переносится в колбу с точно известным избыточным количеством кислоты. Поскольку участвующая в реакции щелочь мгновенно нейтрализуется кислотой, реакция в пробе «останавливается». В дальнейшем избыточное количество кислоты титруется раствором щелочи известной концентрации.

Пусть C_t - текущая концентрация щелочи в реакционной смеси в некоторый момент времени t . Она может быть найдена по уравнению:

$$C_t = \frac{C_K V_K - C_{щ} V_t}{V}, \quad (37)$$

где V - объем пробы; V_K и C_K - объем и концентрация кислоты, в которую была перенесена проба; V_t и $C_{щ}$ - объем и концентрация щелочи, которой впоследствии титруется избыток кислоты. Из всех значений в правой части уравнения (37) только объем щелочи V_t зависит от времени отбора пробы. Остальные величины остаются постоянными. По уравнению (37) определяются также концентрация щелочи в реакционной смеси в нулевой момент времени (C_0) и концентрация щелочи при полном завершении реакции (C_∞). Для их определения должны быть измерены объемы щелочи, пошедшей на титрование избытка кислоты для пробы, отобранной в нулевой момент времени (V_0) и когда реакция полностью завершилась (V_∞). Параметры, входящие в уравнение (35), могут быть выражены через начальную, текущую и конечную концентрацию щелочи в реакционной смеси:

$$\left. \begin{aligned} C_A &= C_0 - C_\infty \\ C_B &= C_0 \\ C_X &= C_0 - C_t \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Объединив уравнения (35), (37) и (38), получаем уравнение (39) для расчета константы скорости:

$$k = \frac{V}{t \cdot (C_K V_K - C_{\text{щ}} V_{\infty})} \cdot \ln \frac{(V_{\infty} - V_0) \cdot (C_K V_K - C_{\text{щ}} V_t)}{(V_{\infty} - V_t) \cdot (C_K V_K - C_{\text{щ}} V_0)} \quad (39)$$

Выполнение работы

В колбу на 250 мл налить 50 мл водного раствора этилового эфира уксусной кислоты ($C = 1.5 \times 10^{-2}$ моль/литр), а в колбу объемом 100 мл - 50 мл раствора NaOH ($C = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/литр). Колбы закрыть пробками и поместить в термостат, температура которого задается преподавателем.

После термостатирования (15-20 мин) раствор щелочи быстро влить в раствор эфира. Смесь взболтать и сразу отобрать пипеткой первую пробу объемом 15 мл. ***Все отбираемые пробы сразу же переносят в заранее приготовленные колбы объемом 250 мл, в каждую из которых предварительно было налито 15 мл соляной кислоты ($V_K = 15$) с точно известной концентрацией ($C_K = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/литр).*** Колбу с реакционной смесью поместить в термостат, а время отбора первой пробы отметить как время начало реакции.

К отобранной пробе добавить 1-2 капли фенолфталеина и оттитровать раствором NaOH с точно известной концентрацией ($C_{\text{щ}} = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/литр). Объем щелочи, пошедший на титрование избытка кислоты при отборе первой пробы есть V_0 .

Отбор следующих проб рекомендуется производить через 5, 10, 15, 25, 40 и 60 минут от начала реакции.

Поскольку щелочь в пробе нейтрализуется кислотой, то титрование может быть проведено в наиболее удобное время.

После взятия последней пробы заменить пробку на колбе с реакционной смесью на обратный холодильник и поместить колбу на 1 час в кипящую водяную баню. После охлаждения реакционной смеси взять последнюю пробу для определения V_{∞} .

Экспериментальные и расчетные данные оформить в виде таблицы 3, предваряя ее следующими данными.

Температура опыта.....°C

Реакционная смесь:

Объем раствора этилацетата.....мл

Концентрация раствора этилацетата.....моль л⁻¹

Объем раствора щелочи.....мл

Концентрация раствора щелочи.....моль л⁻¹

Титрование:

Объем раствора кислоты V_K мл

Концентрация раствора кислоты C_K моль л⁻¹

Концентрация раствора щелочи для титрования $C_{Щ}$ моль л⁻¹

Объем раствора щелочи, пошедшей на титрование:

в начале реакции V_0 мл

по окончанию реакции V_∞ мл

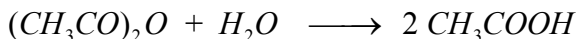
Таблица 3. Результаты титрования и расчеты константы скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты

№	t , мин	V_t	$V_\infty - V_t$	k , л·мин ⁻¹ ·моль ⁻¹

$\bar{k} =$

Работа 4. Изучение скорости реакции гидратации уксусного ангидрида

Гидролиз уксусного ангидрида протекает по уравнению:



Это реакция второго порядка, однако, поскольку она проводится в водном растворе (т.е. при многократном избытке воды), ее можно рассматривать как реакцию псевдопервого порядка и применять для расчета константы скорости уравнение (14).

Наиболее удобным методом изучения кинетики этой реакции является метод измерения электропроводности, не требующий отбора проб для анализа.

Электропроводимость системы со временем значительно возрастает вследствие образования уксусной кислоты.

Пренебрегая непостоянством степени диссоциации уксусной кислоты, можно принять в первом приближении, что увеличение электропроводности во времени пропорционально концентрации уксусной кислоты. Это грубое допущение, но при расчете константы скорости происходит компенсация ошибок и конечный результат получается удовлетворительным. Количество образующейся уксусной кислоты пропорционально количеству взятого уксусного ангидрида.

Если обозначить удельную электропроводность раствора в момент начала реакции χ_0 , а в момент времени t - χ_t и в конце реакции χ_∞ (когда она уже не меняется), тогда начальная концентрация уксусного ангидрида $C_0 = \text{const} \cdot (\chi_\infty - \chi_0)$, а концентрация его в момент времени t - $C_t = \text{const} \cdot (\chi_\infty - \chi_t)$ и уравнение (14) может быть записано:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\chi_\infty - \chi_0}{\chi_\infty - \chi_t}$$

Выполнение работы

Измерения электропроводности проводится с помощью кондуктометра «Анион-7020», позволяющего определять величины удельной электропроводности в миллисименсах на сантиметр (мСм см⁻¹), которые выводятся на цифровое табло.

Внешний вид прибора изображен на рис. 5.



Рис. 5. Внешний вид кондуктометра «Анион-7020» с подключенными измерительными электродами.

После подготовки кондуктометра к работе в мерную колбу на 25 мл влить 3 мл уксусного ангидрида и довести объем раствора

дистиллированной водой (предварительно термостатированной при температуре, указанной преподавателем) до метки.

Время среднее между временем начала и конца растворения (исчезновение мути при энергичном встряхивании) принимается за время начала реакции. Приготовленным раствором (после двукратного промывания) заполнить сосуд для измерения электропроводности так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Сосуд установить в термостат.

Измерение удельной электропроводности проводится тем чаще, чем выше температура опыта (секундомер должен быть включен сразу после смешения ангидрида с водой). Два-три измерения проводятся через 30 с, четыре-пять измерений через 1 мин, два-три измерения через 5 мин, далее делаются измерения через 10 мин, через 1 час и до установления постоянной величины удельной электропроводности.

Полученные и расчетные результаты заносятся в таблицу и приводятся на рисунках. На одном из рисунков приводится кинетическая кривая, с помощью которой по методу Вант-Гоффа подтверждается порядок реакции (см. уравнение (24)). На другом рисунке строится зависимость $\ln(\chi_\infty - \chi_t)$ - t и по отрезку, отсекаемому прямой (после ее экстраполяции), на оси ординат находят $\ln(\chi_\infty - \chi_0)$, а затем константу скорости k .

Таблицу предваряют данными:

Температура опыта.....°C
 Реакционный объем.....мл
 Концентрация уксусного ангидрида.....моль л⁻¹
 Удельная электропроводность в начале реакции.....См см⁻¹
 Удельная электропроводность в конце реакции.....См см⁻¹

Таблица 4. Измерение удельной электропроводности во времени и расчет константы скорости гидролиза уксусного ангидрида

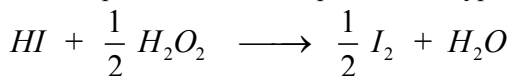
№	t , мин	χ_t	$\chi_\infty - \chi_t$	$\ln(\chi_\infty - \chi_t)$	k , мин ⁻¹

$\bar{k} =$

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 5. Определение константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода

Окисление йодоводородной кислоты протекает по уравнению:



При большом избытке H_2O_2 реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. В этом случае константу скорости реакции можно рассчитать по уравнению (14).

Электропроводность исходной смеси HI и H_2O_2 обусловлена наличием сильного электролита - HI . По мере протекания реакции электропроводность будет уменьшаться пропорционально концентрации электролита в растворе. Коэффициент пропорциональности между удельной электропроводностью и концентрацией электролита при подстановке в уравнение (14) сокращается, поэтому для расчета константы скорости можно использовать следующее уравнение:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\chi_0}{\chi_t},$$

где χ_0 - электропроводность раствора в начальный момент времени, а χ_t - электропроводность раствора в момент времени t .

Выполнение работы

Измерения электропроводности проводятся с помощью кондуктометра «Анион-7020», позволяющего сразу определять величины удельной электропроводности в мСм см⁻¹ (рис. 5).

После подготовки кондуктометра к работе в мерный цилиндр отобрать пипеткой 0.1 мл 57% раствора йодоводородной кислоты, разбавить водой до 50 мл и затем 10 мл получившегося раствора поместить в мерную колбу на 25 мл.

В мерный цилиндр на 10 мл отобрать пипеткой 0.1 мл 30% раствора перекиси водорода и разбавить водой до 10 мл. Добавить раствор перекиси водорода в мерную колбу к раствору йодоводородной кислоты, тщательно перемешать. Время смешения принять за начало отсчета. Содержимое мерной колбы перелить в сосуд для измерения электропроводности, поместить в него электроды. Первое значение электропроводности измерить через 1 минуту после смешения растворов. Дальнейшие измерения проводить каждую минуту. Через 25 минут после начала опыта

измерения можно прекратить, так как изменение величины электропроводности будет уже незначительным.

По полученным данным построить график в координатах $\ln \chi_t - t$, определить графическим путем величину $\ln \chi_0$. Константу скорости реакции определить расчетным путем и графическим методом. Экспериментально измеренные и расчетные данные занести в таблицу 5, предварив ее следующими данными:

Температура опыта °C
 Концентрация H_2O_2 в реакционной смеси моль л⁻¹
 Логарифм удельной электропроводности в начале реакции.....

Таблица 5. Изменение удельной электропроводности во времени и расчет константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты

№	t , мин	χ_t	$\ln \chi_t$	k , мин ⁻¹

$\bar{k} =$

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 6. Фотометрическое изучение скорости разложения комплексного иона триоксалата марганца

Химические реакции, в результате которых происходит изменение цвета, могут быть изучены фотометрическим методом. Одним из примеров таких реакций может служить распад комплексного иона триоксалата марганца, окрашенного в коричневый цвет, до смеси продуктов, которые бесцветны.



Изучаемая реакция является реакцией первого порядка. Константа скорости реакции может быть вычислена по уравнению (14), которое легко преобразовать к виду:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_0}{D_t},$$

где D_0 и D_t - оптические плотности раствора в начальный момент времени и в момент времени t . Оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации комплексного иона триоксалата марганца.

С помощью фотоэлектроколориметра КФО измеряют не оптическую плотность, а процент пропускания света – N , из которого может быть рассчитан коэффициент пропускания – τ и оптическая плотность раствора:

$$\tau = \frac{N}{100} ; \quad D = -\lg \tau$$

Выполнение работы

Перед началом работы необходимо ознакомиться с паспортом на фотоэлектроколориметр КФО.

До включения прибора в сеть необходимо установить минимальную чувствительность его. Для этого ручку «УСТАНОВКА 100» вращать против часовой стрелки до упора. Проверить нулевое положение стрелки измерительного прибора и при необходимости выставить ее на нуль корректором.

Включить прибор в сеть. Измерения могут проводиться через 15 мин после включения прибора.

Измерение коэффициента пропускания τ производить следующим образом:

- 1) при открытой крышке кюветного отделения рукояткой «УСТАНОВКА НУЛЯ» установить ноль на шкале прибора;
- 2) в кюветное отделение поместить кювету с дистиллированной водой и закрыть крышку кюветного отделения;
- 3) ручкой «УСТАНОВКА 100» выставить стрелку измерительного прибора на 100;
- 4) ручкой «КЮВЕТЫ» сменить кювету с дистиллированной водой на такую же кювету с реакционной смесью и снимать показания

прибора во времени N_t . Коэффициент пропускания $\tau_t = \frac{N_t}{100}$.

Измерения рекомендуется производить через 1, 2, 4, 6, 10 минут от начала реакции и прекращать при N_t более 90.

Реакционная смесь готовится в следующей последовательности: в фарфоровый стакан емкостью 20 мл налить 1 мл 0.1М раствора $MnSO_4$, 7 мл 0.1М раствора $H_2C_2O_4$ и 2 мл 0.01М раствора $MnSO_4$. Одновременно с добавлением последнего раствора включают секундомер.

Полученной реакционной смесью заполнить кювету, которую поместить в кюветное отделение КФО.

После окончания измерений строится график зависимости $\ln D_t - t$. По этому графику следует определить константу скорости реакции

(графическим способом) а также, экстраполировав полученную линейную зависимость на ось ординат, - значение $\ln D_0$.

Кроме того, экспериментально измеренные и расчетные данные следует занести в таблицу 6, предварив ее следующими данными:

Температура опыта°C

Логарифм оптической плотности в начале реакции

Таблица 6. Изменение коэффициента пропускания во времени и расчет константы скорости реакции разложения триоксала марганца

№	t , мин	N_t	τ_t	$D_t = -\lg \tau_t$	$\ln D_t$	k , мин ⁻¹

$\bar{k} =$

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Литература

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: В 2 томах. М.: Химия, 1969.
2. Горбачев С.В. и др. Практикум по физической химии. М.: Высшая школа, 1974.
3. Воробьев Н.К. и др. Практикум по физической химии. М.: Химия, 1975.
4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003.
5. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л.Кнунянца: В 5 томах. М.: Советская энциклопедия, 1990.

Содержание

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	3
1.1 Скорость химической реакции	3
1.2 Зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ	5
1.3 Расчет константы скорости для необратимых реакций	8
1.4 Время полупревращения	10
1.5 Методы определения порядка реакции	11
1.6 Методы определения концентрации	13
1.7 Зависимость скорости реакции от температуры	14
1.8 Влияние катализатора на скорость химической реакции	16
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	17
Работа 1. Изучение скорости инверсии тростникового сахара	17
Работа 2. Изучение скорости разложения перекиси водорода газометрическим методом	21
Работа 3. Изучение скорости омыления сложных эфиров щелочью	25
Работа 4. Изучение скорости реакции гидратации уксусного ангидрида	28
Работа 5. Определение константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода	31
Работа 6. Фотометрическое изучение скорости разложения комплексного иона триоксалата марганца	32
Литература	34